

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/020551 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 13/08, 15/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008395

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juli 2003 (30.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 39 656.6 26. August 2002 (26.08.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEIN, Sylke
[DE/DE]; Auf dem Wingert 8, 64380 Rossdorf (DE).
KÜBELBECK, Armin [DE/DE]; Augartenstrasse 45,
64625 Bensheim (DE). STOCKUM, Werner [DE/DE];
Waldstrasse 59, 64354 Reinheim (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ETCHING PASTES FOR TITANIUM OXIDE SURFACES

(54) Bezeichnung: ÄTZPASTEN FÜR TITANOXID-OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to novel etching media in the form of printable and dispensable etching pastes for etching titanium oxide surfaces of general composition Ti_xO_y , and to the use of said etching pastes in a method for etching titanium oxide surfaces.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ätzmedien in Form von druck- und dispensierfähigen Ätzpasten zum Ätzen von Titanoxid-Oberflächen der allgemeinen Zusammensetzung Ti_xO_y , sowie die Anwendung dieser Ätzpasten in einem Verfahren zum Ätzen von Titanoxid-Oberflächen

Ätzpasten für Titanoxid-Oberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ätzmedien in Form von druck- und dispensierfähigen Ätzpasten zum Ätzen von Titanoxid-Oberflächen der allgemeinen Zusammensetzung Ti_xO_y , sowie die Anwendung dieser Ätzpasten.

Unter Titanoxid-Oberflächen werden Oberflächen bestehend aus Titan und Sauerstoff Ti_xO_y verstanden, insbesondere Verbindungen des Titanoxids TiO ($x,y=1$), Titandioxids TiO_2 ($x=1, y=2$), di-Titantrioxids Ti_2O_3 ($x=2, y=3$) und nichtstöchiometrischer Titan-Sauerstoff-Verbindungen. Die oxidischen Verbindungen des Titans können sowohl glasartig (=amorph) als auch kristallin bzw. teilkristallin vorkommen.

Unter Gläsern werden im folgenden Titan- und Sauerstoff- enthaltende Materialien verstanden, die ohne Auskristallisieren im festen amorphen Aggregatzustand vorliegen und in der Mikrostruktur aufgrund fehlender Fernordnung einen hohen Fehl Ordnungsgrad aufweisen. Schichten derartiger amorpher Materialien können z.B. durch Hydrolyse von Titanhalogeniden wie $TiCl_4$, Hydrolyse oder Pyrolyse von Titan-organischen Prekursoren wie Tetraisopropylorthotitanat in einem APCVD-Verfahren [1], dem Niederdruck- oder Plasmaunterstütztem CVD-Verfahren (LP- bzw. PECVD) [2] hergestellt werden. Hierbei können auch teilkristalline Schichten gebildet werden.

Kristalline Verbindungen sind die TiO_2 -Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit, die dem Steinsalz isotype TiO -Modifikation und das in Korund-Gitterstruktur kristallisierende Ti_2O_3 .

Die Erfindung bezieht sich sowohl auf das Ätzen von Titan-und Sauerstoff-enthaltenden kristallinen, teilkristallinen oder amorphen Oberflächen Ti_xO_y einheitlicher massiver nichtporöser und poröser Festkörper, als auch auf das Ätzen von Oberflächen nichtporöser und poröser Ti_xO_y -Schichten variabler Dicke, die auf anderen Substraten (z.B. Keramiken, Metallblechen, Siliziumwafer) durch verschiedene, dem Fachmann bekannten Verfahren

(z.B. CVD, PVD, Spray/Spin-on/off von Ti-O-haltigen Precursoren) erzeugt wurden.

Stand der Technik

5

Hocheffiziente kristalline Silizium-Solarzellen mit Wirkungsgraden > 16% weisen meist eine texturierte, passivierte, entspiegelte Vorderseite mit zweistufigem Emitter und eine passivierte Rückseite mit spiegelnden Rückseitenkontakten und lokalem Back Surface Field (BSF) auf.

10

Zur Erzeugung des zweistufigen Emitters bzw. eines lokalen BSF ist es notwendig, die Antireflexschicht auf der Vorderseite bzw. Rückseite zu öffnen und anschließend die geöffneten Bereiche zu dotieren. Diese Antireflexschichten können aus z.B. Titanoxid - allgemein Ti_xO_y (z.B. TiO_2 mit Brechungsindex $n = 2,3$)-, Siliziumnitrid oder Siliziumdioxid bestehen.

15

Das Öffnen von Siliziumdioxid- und Siliziumnitrid-Schichten ist in DE10101926 eingehend beschrieben.

20

Nach dem heutigen Stand der Technik können beliebige Strukturen selektiv in Oberflächen und Schichten direkt durch lasergestützte Ätzverfahren [3] oder nach erfolgter Maskierung nasschemisch [4, 5] bzw. durch Trockenätzverfahren geätzt werden [6].

25

Allerdings sind diese Verfahren für die Massenproduktion von Solarzellen in der Regel zu prozessaufwendig und zu teuer und werden deshalb bisher nicht eingesetzt.

30

Bei den lasergestützten Ätzverfahren rastert der Laserstrahl das gesamte Ätzmuster Punkt für Punkt auf der Oberfläche ab, was neben einem hohen Präzisionsgrad auch einen beträchtlichen Justier- und Zeitaufwand erfordert. In neueren Laborentwicklungen werden arrayförmig angeordnete optische Mikrolinsen benutzt, um den Laserstrahl aufzuspalten und eine entsprechend des Arrays gestaltete Reihe punktförmiger Öffnungen in der

35

Antireflexschicht zu erzeugen [7].

Die nasschemischen und Trockenätzverfahren beinhalten materialintensive, zeit- und kostenaufwendige Prozessschritte:

A. Maskierung der nicht zu ätzenden Bereiche, z.B. durch:

- Fotolithografie: Herstellung eines Negativs oder Positivs der Ätzstruktur (abhängig vom Lack), Belackung der Substratoberfläche (z.B. durch Schleuderbelackung mit einem flüssigen Fotolacks), Trocknen des Fotolacks, Belichtung der belackten Substratoberfläche, Entwicklung, Spülen, ggf. Trocknen

B. Ätzen der Strukturen durch:

- Tauchverfahren (z.B. Nassätzen in Nasschemiebänken): Eintauchen der Substrate in das Ätzbad, Ätzvorgang, mehrfaches Spülen in H₂O-Kaskadenspülbecken, Trocknen
- Spin-on oder Sprühverfahren: Die Ätzlösung wird auf ein drehendes Substrat aufgebracht oder auf ein Substrat gesprüht, Ätzvorgang ohne/mit Energieeintrag (z.B. Fotoätzen, Spülen, Trocknen)
- Trockenätzverfahren wie z.B. Plasmaätzen in teuren Vakuumanlagen oder Ätzen mit reaktiven Gasen in Durchflussreaktoren

[1] M. Lemiti, J.P. Boyeaux, M. Vernay, H. El. Omari, E. Fourmond, A. Laugier, Proceedings of the 2nd world PV-Conference, Vienna (1998), p. 1471

[2] H. Frey, G. Kienel, Dünnschichttechnologie, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987, S. 183

[3] R. Preu, S.W. Glunz, S. Schäfer, R. Lüdemann, W. Wettling, W. Pfleging, Proceedings of the 16th PVSC, Glasgow, 2000, 1181-84

[4] D.J. Monk, D.S. Soane, R.T. Howe, Thin Solid Films 232 (1993), 1

[5] J. Bühler, F.-P. Steiner, H. Baltes, J. Micromech. Microeng. 7 (1997), R1

[6] M. Köhler „Ätzverfahren für die Mikrotechnik“, Wiley VCH 1998

[7] R. Preu, S.W. Glunz, DE19915666

5

10

In der Praxis haben sich in der Solartechnologie zum Ätzen von Siliziumnitrid- oder Siliziumdioxid-Schichten Verfahren bewährt, die unter Verwendung von Ätzpasten durchgeführt werden. Bei den verwendeten Pasten handelt es sich, wie in der Patentanmeldung DE 101 01 926 A1 beschrieben, um druck- und dispensierfähige, homogene partikelfreie Ätzpasten mit nichtnewtonschem Fließverhalten. Diese Pasten haben sich jedoch hinsichtlich Ätzrate, Selektivität und Kantenschärfe als nicht optimal für das Ätzen von Titanoxid-Schichten erwiesen.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein neues Ätzmedium, welches in einem, mit hohen Durchsätzen erfolgenden, technologisch einfach durchführbaren Verfahren einsetzbar ist, zum selektiven Ätzen von Titanoxidschichten zur Verfügung zu stellen.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch, ein einfaches Verfahren zum Ätzen von Titanoxidschichten zur Verfügung zu stellen.

25

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein druck- und dispensierfähiges Ätzmedium in Form einer Ätzpaste mit nichtnewtonschem; vorzugsweise thixotropem Fließverhalten zum Ätzen von amorphen, kristallinen oder teilkristallinen Oberflächen aus Titanoxiden, welches bei 15 - 50 °C wirksam ist und/oder durch Energieeintrag aktivierbar ist und folgende Komponenten enthält:

30

a) als ätzende Komponente Ammoniumhydrogendifluorid in einer Konzentration von 8,5 – 9,5 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge

b) gegebenenfalls mindestens eine anorganische und/oder organische Säure mit einem Anteil von 24 - 26 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Mediums,

35

wobei als organische Säure eine organische Säure mit einem pK_s -Wert zwischen 0 bis 5, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Dichloressig-

säure, Milchsäure und Oxalsäure enthalten sein kann,

c) ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Wasser, Ether wie Ethylenglycolmonobutylether, Triethylenglykolmonomethylether, Ester der Kohlensäure wie Propylencarbonat, Ketone wie 1-Methyl-2-pyrrolidon, als solche oder deren Gemische in einer Menge von 52 - 57 Gew % bezogen auf die Gesamtmenge des Ätzmediums,

d) 10,5 – 11,5 Gew % bezogen auf die Gesamtmenge des Ätzmediums Cellulosederivate und/oder Polymere wie Polyvinylpyrrolidon als Verdickungsmittel,

e) gegebenenfalls 0 – 0,5 Gew % bezogen auf die Gesamtmenge Additive, ausgewählt aus der Gruppe Entschäumer, Thixotropiemittel, Verlaufsmittel, Entlüfter und Haftvermittler.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Ätzmedium das Ammoniumhydrogendifluorid als ätzende Komponente für oxidische Oberflächen, Ethylenglycolmonobutylether, Triethylenglykolmonomethylether, Propylencarbonat und Wasser als Lösungsmittel, Ameisensäure als organische Säure und Polyvinylpyrrolidon als Verdickungsmittel enthält.

Amorphe, kristalline oder teilkristalline Oberflächen aus Titanoxiden lassen sich erfindungsgemäß in einem einfach durchführbaren Verfahren ätzen, indem ein solches Ätzmedium auf eine zu ätzende Oberfläche aufgebracht wird und nach einer Einwirkzeit von 0,1 - 15 min wieder entfernt wird.

Das Ätzmedium kann zu diesem Zweck ganzflächig oder gemäß der Ätzstrukturvorlage gezielt nur an den Stellen, an denen eine Ätzung erwünscht ist, aufgetragen werden und nach erfolgter Ätzung mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgespült oder im Ofen verbrannt werden.

Insbesondere können die Ätzmedien in Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet- und manuellen Druckverfahren sowie der Dispenser-Technik auf die zu ätzenden Flächen aufgebracht werden.

Auf diese Weise lassen sich die erfindungsgemäßen Ätzmedien zur Herstellung von Markierungen und Kennzeichnungen sowie zur Verbesserung der Haftung von Ti_xO_y -Gläsern, Keramiken und andere Ti_xO_y -basierenden Systemen mit anderen Materialien durch Aufrauen verwenden.

Die erfindungsgemäßen Ätzmedien lassen sich vorteilhaft verwenden zum Ätzen von amorphen, teilkristallinen und kristallinen Ti_xO_y -Systemen in Form einheitlicher massiver nichtporöser und poröser Festkörper oder entsprechender nichtporöser und porösen Schichten variabler Dicke, die auf anderen Substraten erzeugt worden sind.

Mit besonders guten Ergebnissen lassen sich die erfindungsgemäßen Ätzpasten im Herstellungsprozess von Solarzellen zum Entfernen von amorphen, teilkristallinen und kristallinen Ti_xO_y -Schichten, zum selektiven Öffnen von Antireflexschichten aus Ti_xO_y -Systemen zur Erzeugung zweistufiger selektiver Emitter und/oder lokaler p^+ -Back-Surface-Fields einsetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch amorphe, teilkristalline oder kristalline Oberflächen aus Titanoxiden, welche mit den erfindungsgemäßen Ätzmedien der oben genannten Zusammensetzung behandelt worden sind.

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind druck- und dispensierfähige Ätzpasten, die zum Ätzen von Titanoxid Oberflächen, der allgemeinen Formel Ti_xO_y und deren Schichten variabler Dicke geeignet sind, sowie deren Verwendung in einem – im Vergleich zu den üblichen Nass- und Trockenätzverfahren – kostengünstigen, kontinuierlichen, für hohe Durchsätze geeigneten, sowie technologisch einfachen, Druck-, Dispensier-/Ätzverfahren.

Die erfindungsgemäß beschriebenen druck- und dispensierfähigen Ätzpasten sind – im Vergleich zu flüssigen Ätzmitteln für Ti_xO_y -basierende Systeme wie anorganische Mineralsäuren (Flusssäure, heiße konzentrierte Schwefelsäure) und Laugen/basische Ätzmittel (geschmolzene Alkalihy-

droxide und -carbonate) – wesentlich einfacher, sicherer und ätzmittelsprender zu handhaben.

Die erfindungsgemäß beschriebenen druck- und dispensierfähigen Ätzpasten werden in einem einzigen Verfahrensschritt auf die zu ätzende Ti_xO_y -Oberfläche aufgebracht. Eine für die Übertragung der Ätzpaste auf die zu ätzende Fläche geeignete Technik mit hohem Automatisierungsgrad und Durchsatz ist die Druck- und Dispensertechnik. Insbesondere die Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet-Druckverfahren sind dem Fachmann bekannte Druckverfahren.

In Abhängigkeit von der Sieb-, Schablonen-, Klischee-, Stempelgestaltung bzw. Patronen- und Dispenseransteuerung ist es möglich, die erfindungsgemäß beschriebenen druck- und dispensierfähigen Ätzpasten gemäß der Ätzstrukturvorlage selektiv nur an den Stellen aufzutragen, an denen eine Ätzung erwünscht ist bzw. auch ganzflächig aufzutragen. Sämtliche Maskierungs- und Lithografieschritte wie unter A) beschrieben entfallen durch den selektiven Auftrag. Der Ätzvorgang findet mit oder ohne zusätzlichen Energieeintrag, z.B. in Form von Wärmestrahlung (mit IR-Lampe, bis ca. 300 °C Lampentemperatur) statt. Nach erfolgter Ätzung werden die druck- und dispensierfähigen Ätzpasten von der geätzten Fläche mit einem geeigneten Lösungsmittel abgespült oder ausgebrannt.

Durch Variation folgender Größen lassen sich die Ätztiefe in Ti_xO_y -basierenden Systemen und deren Schichten variabler Dicke, und beim selektiven Strukturätzen zusätzlich die Kantenschärfe der Ätzstrukturen einstellen:

- Konzentration und Zusammensetzung der Ätzkomponente
- Konzentration und Zusammensetzung der eingesetzten Lösungsmittel
- Konzentration und Zusammensetzung des Verdickersystems
- Konzentration und Zusammensetzung der gegebenenfalls zugesetzten Säuren

- Konzentration und Zusammensetzung der gegebenenfalls zugesetzten Additive wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittler

5 • Viskosität der erfindungsgemäß beschriebenen druck- und dispensierfähigen Ätzpasten

- Ätzdauer mit oder ohne Energieeintrag auf der, mit der jeweiligen Ätzpaste bedruckten Oberflächen

10

Die Ätzdauer kann je nach Anwendungszweck, gewünschter Ätztiefe und/oder Kantenschärfe der Ätzstrukturen zwischen einigen Sekunden und mehreren Minuten betragen.

15 Die druck- und dispensierfähigen Ätzpasten setzen sich zusammen aus:

- ätzende(n) Komponente(n) für Ti_xO_y -Systeme und deren Schichten
- Lösungsmitteln
- Verdickungsmitteln
- gegebenenfalls organischen und/oder anorganischen Säuren
- gegebenenfalls Additive wie z.B. Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittler

20

25

30

Die Ätzwirkung der erfindungsgemäß beschriebenen druck- und dispensierfähigen Ätzpasten auf Oberflächen Ti_xO_y -basierender Systeme beruht auf dem Einsatz von Lösungen von Ammoniumhydrogendifluorid mit oder ohne Säurezusatz. Diese Ätzpasten sind bereits bei Zimmertemperatur oder werden durch zusätzlichen Energieeintrag (z.B. Wärmestrahlung durch IR-Lampe, bis ca. 300 °C Lampentemperatur) wirksam.

35

Der Anteil der eingesetzten Ätzkomponente liegt in einem Konzentrationsbereich von 8,5 - 9,5 Gew % bezogen auf die Gesamtmenge der Ätzpaste.

Geeignete anorganische und/oder organische Lösungsmittel und/oder Mischungen aus diesen können sein:

- Wasser
- Ether wie Ethylenglycolmonobutylether, Triethylenglykolmonomethylether
- Ester der Kohlensäure wie Propylencarbonat
- organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure o. ä.

Der Anteil der Lösungsmittel liegt im Bereich von 52 - 57 Gew % bezogen auf die Gesamtmenge der Ätzpaste.

Die Viskosität der erfindungsgemäß beschriebenen druck- und dispensierfähigen Ätzpasten wird durch netzwerkbildende, in der flüssigen Phase quellende Verdickungsmittel erzielt und lässt sich je nach gewünschtem Einsatzgebiet variieren.

Die erfindungsgemäß beschriebenen druck- und dispensierfähigen Ätzpasten umfassen alle Ätzpasten, die keine Konstanz der Viskosität von der Scherrate aufweisen, insbesondere Ätzpasten mit scherverdünnender Wirkung. Das durch Verdickungsmittel erzeugte Netzwerk bricht unter Scherbelastung zusammen. Die Wiederherstellung des Netzwerkes kann ohne Zeitverzögerung (strukturviskose Ätzpasten mit plastischem bzw. pseudoplastischem Fließverhalten) bzw. mit Zeitverzögerung (Ätzpasten mit thixotropem Fließverhalten) erfolgen.

Die Verdicker Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder verschiedene Cellulosen können einzeln und/oder in Kombinationen miteinander eingesetzt werden. Der Anteil der Verdickungsmittel, der zur gezielten Einstellung des Viskositätsbereiches und grundsätzlich zur Bildung einer druck- und dispensierfähigen Paste erforderlich ist, liegt im Bereich von 10,5 – 11,5 Gew % bezogen auf die Gesamtmenge der Ätzpaste.

Organische und anorganische Säuren, deren pK_s -Wert zwischen 0 - 5 liegen, können den erfindungsgemäß beschriebenen druck- und dispensierfähigen Ätzpasten hinzugefügt sein. Anorganische Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure als auch organische Säuren, insbesondere Ameisensäure, verbessern die Ätzwirkung der druck- und dispensierfähigen Ätzpasten. Bei Säurezugabe beträgt der Anteil der Säure/n 24 - 26 Gew % bezogen auf die Gesamtmenge der Ätzpaste liegen.

Additive mit für den gewünschten Zweck vorteilhaften Eigenschaften sind Entschäumer (z.B. TEGO® Foamex N), Thixotropiermittel (z.B. BYK® 410, Borchigel® Thixo2), Verlaufsmittel (z.B. TEGO® Glide ZG 400), Entlüfter (z.B. TEGO® Airex 985) und Haftvermittler (z.B. Bayowet® FT 929). Diese können die Druckfähigkeit der Ätzpaste positiv beeinflussen. Der Anteil der Additive liegt im Bereich von 0 – 0,5 Gew % bezogen auf die Gesamtmenge der Ätzpaste.

Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Ätzpasten finden sich in der Solarzellenindustrie, insbesondere in der Herstellung von Photovoltaik- Bauelementen wie Solarzellen oder von Photodioden.

Die erfindungsgemäß druck- und dispensierfähigen Ätzpasten können insbesondere überall dort eingesetzt werden, wo eine ganzflächige und/oder strukturierte Ätzung von Oberflächen Ti_xO_y -basierender Systeme gewünscht wird.

So können ganze Flächen, aber auch selektiv einzelne Strukturen in einheitlich massive nichtporöse und poröse Ti_xO_y -basierende Systeme bis in die gewünschte Tiefe geätzt werden. Anwendungsgebiete sind das gezielte Anätzen von Ti_xO_y -basierenden Systemen für:

- Markierungs- und Kennzeichnungszwecke
- Verbesserung der Haftung von Ti_xO_y -Gläsern, Keramiken und andere Ti_xO_y -basierenden Systemen mit anderen Materialien durch Aufrauhung

Die erfindungsgemäß druckfähigen Ätzpasten können insbesondere überall dort eingesetzt werden, wo eine ganzflächige und/oder strukturierte Ätzung von Ti_xO_y -Schichten gewünscht wird.

5 Anwendungsgebiete sind zudem sämtliche Ätzschritte an Ti_xO_y -Schichten, die zur Herstellung von Photovoltaik-Bauelementen wie Solarzellen, Photodioden und dgl. führen, insbesondere ist dies das selektive Öffnen von Ti_xO_y -Schichten zur Erzeugung:

- 10 • zweistufiger selektiver Emitter (nach Öffnen Erzeugung von n^{++} -Schichten) und/oder
- lokaler p^+ -Back-Surface-Fields (nach Öffnen Erzeugung von p^+ -Schichten) und/oder
- 15 • von leitfähigen Kontaktstrukturen in den geöffneten Strukturen (z.B. durch stromlose Abscheidung)

20 Insbesondere die Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Ink-Jet-Druckverfahren und Dispensertechnik sind geeignete Techniken, die Ätzpasten in der gewünschten Weise aufzutragen. Generell ist auch ein manueller Auftrag möglich.

25 Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im folgenden Beispiele für eine Ätzpasten gegeben. Diese Beispiele sind nicht geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur hierauf einzuschränken, da es dem Fachmann ohne weiteres möglich ist, verschiedenste Variationen der Erfindung vorzunehmen und einzelne Komponenten der Zusammensetzungen durch gleichwirkende zu ersetzen.

30 Auch ist es ihm ohne weiteres möglich, die gegebenen Beispiele in geeigneter Weise in abgeänderter Form durchzuführen und ebenfalls zu dem gewünschten Ergebnis zu kommen.

Beispiel 1

5 g Ethylenglycolmonobutylether
15 g Triethylenglykolmonomethylether
5 15 g Propylencarbonat
7 g Wasser
27 g 35%ige NH_4HF_2 -Lösung
28 g Ameisensäure
12 g Polyvinylpyrrolidon

10 Das Lösungsmittelgemisch und Säure werden in einem PE-Becher vorgelegt. Im Anschluß daran wird die NH_4HF_2 -Lösung hinzugegeben. Dann erfolgt die sukzessive Zugabe des Verdickers unter Rühren (ca. 900 U/min). Die Abfüllung in Behälter erfolgt nach einer kurzen Standzeit. Diese
15 Standzeit ist erforderlich, damit sich die in der Ätzpaste gebildeten Bläschen auflösen können.

Diese Mischungen ergeben Ätzpasten, mit denen gezielt Ti_xO_y -basierende Systeme und deren Schichten ganzflächig bzw. in Strukturen mit und/oder
20 ohne Energieeintrag bis zu einer gewünschten Tiefe geätzt werden können.

Die ermittelten Ätzraten auf einer mit APCVD erzeugten Ti_xO_y -Schicht sind abhängig von der Salz- und Säurekonzentration und liegen bei linienförmigen Auftrag zwischen 20-150 nm/min. Sie betragen z. b. bei selektivem
25 Auftrag (Linienbreite von 250 μm) des Beispiels 1 bei Zimmertemperatur 70 nm/min, bei 50°C Ätztemperatur 140 nm/min.

Die erhaltene Ätzpaste ist lagerstabil, leicht zu handhaben und druckfähig. Sie kann z.B. mit Wasser vom bedruckten Material bzw. vom Pastenträger (Sieb, Rakel, Schablone, Stempel, Klischee, Patrone, Dispenser usw.)
30 entfernt oder im Ofen ausgebrannt werden.

Analog wie die durch Beispiel 1 beschriebene Ätzpaste können folgende
35 Ätzpasten hergestellt werden:

Beispiel 2

35,6 g Ethylenglycolmonobutylether

142,4 g Milchsäure

12 g NH_4HF_2

5 10 g Ethylcellulose

Beispiel 3

10 g Triethylenglykolmonomethylether

50 g 20%ige NH_4HF_2 -Lösung

10 50 g 1 %ige Deuteron XG-Stammpaste (Paste basierend auf einem anionischen Heteropolysaccharid bzw. Paste einer hochmolekularen Polymerverbindung auf Xanthangalactomannanbasis)

Beispiel 4

15 24 g Triethylenglykolmonomethylether

50 g 20%ige NH_4HF_2 -Lösung

8 g Ameisensäure

1,5 g Tylose 4000 (Hydroxyethylcellulose)

Beispiel 5

20 8 g Ethylenglycolmonobutylether

14 g Propylencarbonat

14 g Triethylenglykolmonomethylether

34 g 20%ige NH_4HF_2 -Lösung

25 28 g Dichloressigsäure

10 g Polyvinylpyrrolidon K90

30

35

PATENTANSPRÜCHE

1. Druck- und dispensierfähiges Ätzmedium in Form einer Ätzpaste mit nichtnewtonschem; vorzugsweise thixotropem Fließverhalten zum Ätzen von amorphen, kristallinen oder teilkristallinen Oberflächen aus Titanoxiden, dadurch gekennzeichnet, dass es bei 15 - 50 °C wirksam ist und/oder durch Energieeintrag aktivierbar ist und es folgende Komponenten enthält
- a) als ätzende Komponente Ammoniumhydrogendifluorid in einer Konzentration von 8,5 – 9,5 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge
- b) gegebenenfalls mindestens eine anorganische und/oder organische Säure mit einem Anteil von 24 - 26 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Mediums, wobei als organische Säure eine organische Säure mit einem pK_s -Wert zwischen 0 bis 5, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Dichloressigsäure, Milchsäure und Oxalsäure enthalten sein kann,
- c) ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Wasser, Ether wie Ethylenglycolmonobutylether, Triethylenglykolmonomethylether, Ester der Kohlensäure wie Propylencarbonat, Ketone wie 1-Methyl-2-pyrrolidon, als solche oder deren Gemische in einer Menge von 52 - 57 Gew % bezogen auf die Gesamtmenge des Ätzmediums,
- d) 10,5 – 11,5 Gew % bezogen auf die Gesamtmenge des Ätzmediums Cellulosederivate und/oder Polymere wie Polyvinylpyrrolidon als Verdickungsmittel,
- e) gegebenenfalls 0 – 0,5 Gew % bezogen auf die Gesamtmenge Additive, ausgewählt aus der Gruppe Entschäumer, Thixotropiemittel, Verlaufsmittel, Entlüfter und Haftvermittler.
2. Ätzmedium gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es Ammoniumhydrogendifluorid als ätzende Komponente für oxidative Oberflächen, Ethylenglycolmonobutylether, Triethylenglykolmonomethylether, Propylencarbonat und Wasser als Lösungsmittel, Ameisensäure als organische Säure und Polyvinylpyrrolidon als Verdickungsmittel enthält.

3. Verfahren zum Ätzen von amorphen, kristallinen oder teilkristallinen Oberflächen aus Titanoxiden, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ätzmedium gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 auf die zu ätzende Oberfläche aufgebracht wird und nach einer Einwirkzeit von 0,1 - 15 min wieder entfernt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass ein Ätzmedium gemäß der Ansprüche 1 - 2 ganzflächig oder gemäß der Ätzstrukturvorlage gezielt nur an den Stellen, an denen eine Ätzung erwünscht ist, aufgetragen wird und nach erfolgter Ätzung mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgespült oder im Ofen verbrannt wird.
5. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 - 2 zur Herstellung von Markierungen und Kennzeichnungen sowie zur Verbesserung der Haftung von Ti_xO_y -Gläsern, Keramiken und andere Ti_xO_y -basierenden Systemen mit anderen Materialien durch Aufrauen.
6. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 - 2 in Sieb-, Schablonen-, Tampon-, Stempel-, Ink-Jet- und manuellen Druckverfahren sowie der Dispenser-Technik.
7. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 - 2 zum Ätzen von amorphen, teilkristallinen und kristallinen Ti_xO_y -Systemen, als einheitliche massive nichtporöse und poröse Festkörper oder entsprechender nichtporöser und porösen Schichten variabler Dicke, die auf anderen Substraten erzeugt worden sind.
8. Verwendung eines Ätzmediums gemäß der Ansprüche 1 bis 2 zum Entfernen von amorphen, teilkristallinen und kristallinen Ti_xO_y -Schichten, zum selektiven Öffnen von Antireflexschichten aus Ti_xO_y -Systemen zur Erzeugung zweistufiger selektiver Emitter und/oder lokaler p^+ -Back-Surface-Fields in Solarzellen.
9. Mit Ätzmedien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2 behandelte amorphe, teilkristalline oder kristalline Oberflächen aus Titanoxiden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati pplication No
PCT/EP 03/08395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K13/08 C03C15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 01 926 A (MERCK PATENT GMBH) 31 October 2001 (2001-10-31) cited in the application column 1, line 38 - line 39 column 2, line 3; claim 3; examples 1-4 ---	1-9
X	US 2001/044208 A1 (NOMA ATSUSHI ET AL) 22 November 2001 (2001-11-22) paragraph '0029!; example 1 ---	9
A		1-8
X	DD 153 360 A (SOBOLEV EVGENIJ V;TICHOMIROVA NEONILA E; SCHICHT HEINZ; KRUEGER MANFRE) 6 January 1982 (1982-01-06) example 2 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 January 2004

Date of mailing of the international search report

16/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatl Application No

PCT/Er 03/08395

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/037820 A1 (DAVIOT JEROME ET AL) 28 March 2002 (2002-03-28) claim 17; example 3 ---	1-9
A	US 4 759 823 A (ASSELANIS DINO ET AL) 26 July 1988 (1988-07-26) example 3 ---	3-9
A	US 2002/063106 A1 (SINGH RAJIV R ET AL) 30 May 2002 (2002-05-30) example 6 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati pplication No
PCT/EP 03/08395

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10101926	A	31-10-2001	DE 10101926 A1	31-10-2001
			AU 4251001 A	12-11-2001
			CA 2407530 A1	25-10-2002
			CN 1426381 T	25-06-2003
			WO 0183391 A1	08-11-2001
			EP 1276701 A1	22-01-2003
			JP 2003531807 T	28-10-2003
			US 2003160026 A1	28-08-2003
US 2001044208	A1	22-11-2001	JP 3337622 B2	21-10-2002
			JP 11040550 A	12-02-1999
			US 2003089880 A1	15-05-2003
			CN 1215222 A	28-04-1999
DD 153360	A	06-01-1982	DD 153360 A1	06-01-1982
US 2002037820	A1	28-03-2002	AU 7889001 A	21-01-2002
			CN 1447754 T	08-10-2003
			EP 1360077 A1	12-11-2003
			TW 527409 B	11-04-2003
			WO 0204233 A1	17-01-2002
US 4759823	A	26-07-1988	NONE	
US 2002063106	A1	30-05-2002	EP 1147064 A1	24-10-2001
			JP 2002534347 T	15-10-2002
			WO 0040518 A1	13-07-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K13/08 C03C15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 01 926 A (MERCK PATENT GMBH) 31. Oktober 2001 (2001-10-31) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 38 - Zeile 39 Spalte 2, Zeile 3; Anspruch 3; Beispiele 1-4	1-9
X	US 2001/044208 A1 (NOMA ATSUSHI ET AL) 22. November 2001 (2001-11-22)	9
A	Absatz '0029!; Beispiel 1	1-8
X	DD 153 360 A (SOBOLEV EVGENIJ V; TICHOMIROVA NEONILA E; SCHICHT HEINZ; KRUEGER MANFRE) 6. Januar 1982 (1982-01-06) Beispiel 2	1
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

8. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lehnert, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2002/037820 A1 (DAVIOT JEROME ET AL) 28. März 2002 (2002-03-28) Anspruch 17; Beispiel 3 ---	1-9
A	US 4 759 823 A (ASSELANIS DINO ET AL) 26. Juli 1988 (1988-07-26) Beispiel 3 ---	3-9
A	US 2002/063106 A1 (SINGH RAJIV R ET AL) 30. Mai 2002 (2002-05-30) Beispiel 6 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatq Aktenzeichen

PCT/EP 03/08395

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10101926 A	31-10-2001	DE 10101926 A1	31-10-2001
		AU 4251001 A	12-11-2001
		CA 2407530 A1	25-10-2002
		CN 1426381 T	25-06-2003
		WO 0183391 A1	08-11-2001
		EP 1276701 A1	22-01-2003
		JP 2003531807 T	28-10-2003
		US 2003160026 A1	28-08-2003
US 2001044208 A1	22-11-2001	JP 3337622 B2	21-10-2002
		JP 11040550 A	12-02-1999
		US 2003089880 A1	15-05-2003
		CN 1215222 A	28-04-1999
DD 153360 A	06-01-1982	DD 153360 A1	06-01-1982
US 2002037820 A1	28-03-2002	AU 7889001 A	21-01-2002
		CN 1447754 T	08-10-2003
		EP 1360077 A1	12-11-2003
		TW 527409 B	11-04-2003
		WO 0204233 A1	17-01-2002
US 4759823 A	26-07-1988	KEINE	
US 2002063106 A1	30-05-2002	EP 1147064 A1	24-10-2001
		JP 2002534347 T	15-10-2002
		WO 0040518 A1	13-07-2000